

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-080308

(43)Date of publication of application : 20.03.1990

(51)Int.Cl.

C01B 21/064

(21)Application number : 63-227500

(71)Applicant : MITSUI TOATSU CHEM INC

(22)Date of filing : 13.09.1988

(72)Inventor : FUJIEDA NOBUHIKO  
OMUKAI TOSHIO  
AZUMA KIYOHITO

## (54) PRODUCTION OF BORON NITRIDE POWDER HAVING LOW CRYSTALLINITY

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain BN powder having low crystallinity and low metal content by heating and washing BN powder having low crystallinity prep'd. by heating and washing an alkali or alkaline earth borate together with an N-contg. comp'd., in inert gas or reducing atmosphere.

CONSTITUTION: BN powder having low crystallinity, 50-450m<sup>2</sup>/g specific surface area and ≥1000ppm content of alkali or alkaline earth metal (expressed in terms of atom) is prep'd. by reducing a powder mixture consisting of a borate of an alkali or alkaline earth metal (e.g., sodium borate) with an N-contg. comp'd. (e.g., urea) mixed in 1.0-4.0 atomic ratio N/B, by heating at 650-1100° C for 1-7hr in a reducing gas or inert gas atmosphere, and washing the product with dil. mineral acid having 0.1-10wt.% concn. and with water. Obtd. BN powder is then heated at 500-1100° C for 30min-2hr in inert gas or reducing gas atmosphere or in a covered vessel, then washed with dil. mineral acid and water, to obtained thus BN powder having low crystallinity, 50-450m<sup>2</sup>/g specific surface area and ≤150ppm content of alkali or alkaline earth metal (expressed in terms of atom).

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-80308

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)3月20日

C 01 B 21/064

H

7508-4 G

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全7頁)

⑮ 発明の名称 低結晶性窒化ホウ素粉末の製造方法

⑯ 特 願 昭63-227500

⑰ 出 願 昭63(1988)9月13日

⑱ 発 明 者 藤 枝 信 彦 山口県小野田市大字千崎6番地の14  
⑲ 発 明 者 大 向 敏 男 山口県下関市長府四王司町6番15号  
⑳ 発 明 者 東 喜 代 人 山口県小野田市大字小野田1162番地  
㉑ 出 願 人 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

明 細 書

1. 発明の名称

低結晶性窒化ホウ素粉末の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) アルカリ金属またはアルカリ土類金属のホウ酸塩と含窒素化合物の粉末を 650～1100℃の温度に加熱したのち洗浄して得られる低結晶性窒化ホウ素粉末を、不活性ガスまたは還元性ガス雰囲気下で再び500～1100℃の温度に加熱したのち洗浄することを特徴とする低結晶性窒化ホウ素粉末の製造方法。

(2) アルカリ金属またはアルカリ土類金属のホウ酸塩と含窒素化合物の粉末を 650～1100℃の温度に加熱したのち洗浄して得られる低結晶性窒化ホウ素粉末を、蓋付き容器中で再び 500～1100℃の温度に加熱したのち洗浄することを特徴とする低結晶性窒化ホウ素粉末の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はニューセラミックスの一種である窒化

ホウ素焼結体の原料として好適な、窒化ホウ素粉末の製造方法に関する。

(従来の技術及び発明が解決しようとする課題)

窒化ホウ素は化学的、熱的に安定で、優れた電気絶縁性を有しているため、高温潤滑剤、成型材などの用途の他に、その焼結体はいわゆるニューセラミックスの一つであり、耐熱耐食材料や電気関係部材として、今後益々発展が期待される材料である。

窒化ホウ素焼結体は窒化ホウ素粉末を焼結して得られるが、窒化ホウ素粉末は焼結性のよい低結晶性のものが要求される。

窒化ホウ素粉末を工業的に製造する方法としては1)ホウ酸、ホウ酸塩、ホウ素酸化物等をアンモニアガスで還元窒化する方法、2)ホウ酸、ホウ酸塩、ホウ素酸化物等のホウ素化合物と含窒素化合物の混合物を、窒素ガス、アンモニアガス等の不活性ガスまたは還元性ガス雰囲気中で還元窒化する方法がある。

これらの方法の中で低結晶性窒化ホウ素粉末を

得る方法としては、アルカリ金属またはアルカリ土類金属のホウ酸塩と含窒素化合物との粉末を、650～1100℃という比較的低温で加熱する方法が好適である。しかしながら、この方法で得られた低結晶性窒化ホウ素粉末は、原料ホウ酸塩に由来するアルカリ金属またはアルカリ土類金属が多量に残存しているため、かかる粉末を焼結体の原料とした場合には得られる焼結体の強度等が低下するので問題である。

窒化ホウ素粉末中のアルカリ金属またはアルカリ土類金属を除去する方法として、窒化ホウ素粉末を塩酸、硫酸、硝酸等の希硫酸水溶液で洗浄する方法が知られている(特開昭61-63505号公報)。

しかしながら本発明者等の実験では、この方法で窒化ホウ素粉末を希硫酸で洗浄すると、原料ホウ酸塩に由来する金属の残存量は確かに減少するものの十分ではなく、なお原子換算で1000重量ppm以上もの金属が残存することを確認した。

一方、上記の方法において金属ホウ酸塩に替えてホウ酸を原料とする方法もあるが、加熱温度が

上記の範囲では水に溶け易い無定形の窒化ホウ素粉末が多量に生成するので不都合であり、加熱温度を上昇させると結晶化度が進み、低結晶性のものが得られないという問題がある。

(課題を解決するための手段)

本発明者等はかかる状況に鑑み、窒化ホウ素焼結体の原料として好適な、金属含有量の少ない低結晶性窒化ホウ素粉末を得ることを目的として鋭意検討を重ねた結果、アルカリ金属またはアルカリ土類金属のホウ酸塩と含窒素化合物の粉末を、比較的低温で加熱して得た低結晶性窒化ホウ素粉末を、再び同程度の温度に加熱した後洗浄すれば上記目的が達成できることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

即ち本発明は、アルカリ金属またはアルカリ土類金属のホウ酸塩と含窒素化合物の粉末を 650～1100℃の温度に加熱したのち洗浄して得られる低結晶性窒化ホウ素粉末を、不活性ガスまたは還元性ガス雰囲気下で、あるいは蓋付き容器中で、再び500～1100℃の温度に加熱したのち洗浄するこ

とを特徴とする低結晶性窒化ホウ素粉末の製造方法を提供するものである。

(発明の詳細な開示)

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明において使用するアルカリ金属またはアルカリ土類金属のホウ酸塩は、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム等のホウ酸塩(以下、これらを総称して原料ホウ酸塩類と記す)が挙げられる。

原料ホウ酸塩類は特に高純度である必要はなく、通常市販の工業用の品質のものが好適に使用される。また、原料ホウ酸塩類には結晶水の有無によって、結晶水塩と無水塩とがある。本発明においてはその何れも使用可能であるが、無水塩が好ましい。更に、原料ホウ酸塩類は、含窒素化合物と良好に混合するためには粉末状のものが好ましいが、特に微細化する必要はない。

含窒素化合物としては、尿素、メラミン等のようにNH<sub>2</sub>基を持つ有機化合物が使用される。この含窒素化合物も原料ホウ酸塩類と同様に、通常市

販の工業用の品質のものが好適に使用される。また、原料ホウ酸塩類と同様に粉末状のものが好ましい。

原料ホウ酸塩類と含窒素化合物との混合割合は、N/B 原子比として1.0～4.0、好ましくは1.5～3.0で実施される。

次に本発明では、原料ホウ酸塩類と含窒素化合物との混合物粉末を 650～1100℃、好ましくは750～1000℃の温度に加熱して、原料ホウ酸塩類中のホウ素原子を還元反応により窒化させて、低結晶性窒化ホウ素粉末を製造する。しかして、上記原料ホウ酸塩類と含窒素化合物との混合粉末の加熱は、従来公知の方法である窒素ガス等の不活性ガスまたはアンモニアガス等の還元性ガス雰囲気下で行なうか、あるいは本発明者等が先に出願した特開昭62-174751号の方法である、蓋付き容器で行なうか、何れかの方法で実施する。

尚、上記加熱を蓋付き容器中で行なう場合には、雰囲気を必ずしも不活性ガスまたは還元性ガスとする必要はない。その理由は、原料ホウ酸塩類

の窒化反応及び過剰の含窒素化合物の熱分解によりアンモニア ( $\text{NH}_3$ ) ガス、炭酸ガス ( $\text{CO}_2$ )、水蒸気等が発生して蓋付き容器内が自ずと不活性ガスないし還元性ガス雰囲気となるからである。

上記加熱において、加熱温度が 650℃未満では窒化反応が遅延し、未反応の原料ホウ酸塩類が残存するので不都合である。逆に加熱温度が1100℃を超える温度では、得られる窒化ホウ素の結晶化が進み、低結晶性のものが得られないので、これまた不都合である。

加熱時間は上記加熱温度によって異なる。加熱温度が 650～800℃では4～7時間が必要であり、800～1100℃では1～4時間でよい。しかし、上記加熱を蓋付き容器中で行う場合には、容器の大きさや原料ホウ酸塩類と含窒素化合物の充填量によって、加熱時間を延長する必要がある。

加熱装置としては、加熱を不活性ガスまたは還元性ガス雰囲気下で行なう場合には、内部を上記ガス雰囲気とすることができる電気炉等が用いられるが、蓋付き容器中で加熱する場合には、雰囲気

気を必ずしも不活性ガスまたは還元性ガスとする必要はないので、電気炉等の外に、シャトルキルンのような回分式の加熱炉や、トンネルキルンのような連続式の加熱炉も使用することができる。特に大量生産するためには、トンネルキルンのような連続式の加熱炉が好ましい。

しかして上記加熱をシャトルキルンやトンネルキルン内で行なう場合には、加熱源は電気ヒーターでもよいが、ブタンガス、灯油等のような燃料を燃焼させて得られる熱風で加熱するのが簡便であるので更に好ましい。

上記において蓋付き容器を使用する場合は、該蓋付き容器は本発明の加熱温度である 650～1100℃の温度に耐え得る材質が要求され、かつ耐食性のあるものが好ましい。かかる耐食性を備えた容器としては、アルミナ、チタニア、ジルコニア、シリカ、マグネシア、カルシア及びビシリカ、アルミナを主成分とするコーディエライト質、ムライト質等の各種セラミックス焼結体が好適であり、耐熱性ステンレス鋼も使用可能である。

上記蓋付き容器の形状としては、蓋付き容器中で発生した前記の $\text{NH}_3$ 、 $\text{CO}_2$ 、水蒸気等のガスが、該蓋付き容器内をさほど加圧にすることなく自動的に該蓋付き容器外に流出し、かつ外部の雰囲気ガスが該蓋付き容器内に流入しないような形状の容器でなければならない。

従って、該蓋付き容器にあっては蓋は容器本体に載せ置く形状のものが好ましく、蓋はその自重により容器を密閉し、しかも容器内に発生したガスは容器内をさほど加圧にすることなく、その圧力により蓋を僅かに上方に持ち上げそのガスが容器外へ排出される程度の重量である必要がある。また、容器上部の蓋と接する面及び蓋の容器と接する面は、蓋を容器に載せ置いた場合に密接するような面である必要がある。更に、容器の形状は底付きの円筒形とか重箱の如き方形等任意の形状から選択される。かかる形状の容器としては例えば第1図～第4図に示す形状のものが挙げられるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

かくして生成した窒化ホウ素は低結晶性の白色

粉末であり、これを加熱装置から取り出して洗浄する。

この洗浄は、希硫酸で洗浄したのち水で洗浄する、特開昭61-63505号記載の方法を採用するのが好ましい。

ここで使用する希硫酸とは塩酸、硫酸、硝酸等の水溶液であり、その濃度は 0.1～10重量% (以下重量%は単に%と記す)、好ましくは1～5%である。そして上記で得られた低結晶性窒化ホウ素粉末は、希硫酸で洗浄液のpHが2以下となるまで洗浄した後、次いで水洗を行なうが、水洗は洗浄水のpHが5以上になるまで行なう。上記希硫酸による洗浄及び水洗の方法は特に限定はなく、pHが上記の値になるように洗浄すればよい。

尚、上記の希硫酸による洗浄及び水洗は、常温でも構わないが20～80℃の温度で行なうのが好ましい。

しかし、例えば低結晶性窒化ホウ素粉末を上記濃度の希硫酸中に懸濁させてよく攪拌した後、濾過し、必要に応じて更に希硫酸でpHが2以下にな

るように洗浄した後、次いで洗浄水のpHが5以上になるように水洗するのが簡便である。

かくして洗浄された低結晶性窒化ホウ素粉末は次に乾燥するが、乾燥は通常公知の乾燥装置を用いて常圧または減圧で行なう。乾燥して得られた低結晶性窒化ホウ素粉末は、比表面積が50～450 ml/gの粉末であるものの、アルカリ金属またはアルカリ土類金属が原子換算で1000重量ppm以上残存している。

従って、本発明ではこのアルカリ金属またはアルカリ土類金属を除去しなければならない。

このアルカリ金属またはアルカリ土類金属の除去は、上記で得られた乾燥した低結晶性窒化ホウ素粉末を不活性ガスまたは還元性ガス雰囲気下で、あるいは蓋付き容器中で、再び500～1100℃の温度に加熱したのち洗浄することで実施される。

この加熱方法は、原料ホウ酸塩類と含窒素化合物の混合粉末を加熱して窒化ホウ素を得る際の加熱と同様な方法で実施されるが、加熱温度は500～1100℃、好ましくは600～800℃である。加熱

温度が500℃未満では、本発明の目的である低結晶性窒化ホウ素粉末中のアルカリ金属またはアルカリ土類金属の除去が十分でない。加熱温度が逆に1100℃を超える温度では窒化ホウ素の結晶化が起きるので不都合である。加熱時間は加熱温度によって異なる。即ち、加熱温度が500～800℃では1～2時間必要であるが、800～1100℃の温度では30分間～1時間で十分である。

上記の方法で加熱された低結晶性窒化ホウ素粉末は、冷却した後洗浄、濾過、乾燥する。この際の洗浄は水洗のみでもよいが、より好ましくは原料ホウ酸塩類と含窒素化合物との混合粉末を加熱して得られた際の、前記窒化ホウ素粉末の洗浄と同様に、希硫酸で洗浄した後水洗する方法で実施するのが好ましい。尚、この際の希硫酸の濃度、洗浄時のpH、水洗時のpH、洗浄時の温度等は、前記の洗浄時と同一の条件で行なうのが好ましい。濾過、乾燥も同様である。

このようにして得られた窒化ホウ素は、比表面積が50～450 ml/gの低結晶性の粉末である。

また、本発明では上記の低結晶性窒化ホウ素粉末は、洗浄、加熱、洗浄という工程を繰り返すので、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の含有量が原子換算で150重量ppm以下と少量であり、焼結体の原料として好適なものである。

#### (実施例)

以下、実施例により本発明をより具体的に説明する。尚、以下において%及びppmは重量基準を表わす。

また実施例において、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の含有量は、原子吸光分析装置により分析した。窒化ホウ素粉末の比表面積の測定は、窒素吸着法(BET法)によった。

#### 実施例1～4

第1表に示す無水のアルカリ金属またはアルカリ土類金属のホウ酸塩粉末と含窒素化合物粉末を混合し、これを内容積3ℓのアルミナ質の蓋なしルツボに入れてこのルツボを電気炉内に静置し、電気炉内を第1表に示すガス雰囲気及び加熱条件で加熱した後、該ルツボを電気炉より取り出し自

然放冷にて常温まで冷却して窒化ホウ素を得た。

この窒化ホウ素をルツボから取り出した後、これを第1表に示す種類、濃度の硫酸水溶液1ℓ中で攪拌し濾過した後、再び該硫酸で洗浄液のpHが2以下になるまで洗浄した。

次いで、この窒化ホウ素を洗浄水のpHが5以上になるまで水洗した後、乾燥して第1表に示す物性及び量の窒化ホウ素を得た。乾燥して得られた窒化ホウ素の比表面積は第1表に示す通りで粉末であった。

この窒化ホウ素粉末を再び容積1ℓの蓋なしルツボに入れ、これを電気炉内に静置し、電気炉内を第1表に示すガス雰囲気及び加熱条件で加熱した。加熱終了後は該ルツボを電気炉より取り出し自然放冷にて常温まで冷却し、該ルツボより窒化ホウ素粉末を取り出した。

この窒化ホウ素粉末を第1表に示す種類、濃度の硫酸水溶液1ℓ中で攪拌し濾過した後、再び該硫酸で洗浄液のpHが2以下になるまで洗浄した。

次に、この窒化ホウ素粉末を洗浄水のpHが5以

上になるまで水洗した後、乾燥して第1表に示す量の窒化ホウ素粉末を得た。得られた窒化ホウ素粉末中のアルカリ金属またはアルカリ土類金属の含有量は、第1表に示す通り何れも150ppm以下であった。

第 1 表

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
窒化ホウ素の製造	ホウ酸塩の種類	無水ホウ砂	無水ホウ砂	四ホウ酸カリウム	メタホウ酸マグネシウム
	ホウ酸塩の使用量 (g)	603	603	700	659
	含窒素化合物の種類	尿 素	メラミン	メラミン	メラミン
	含窒素化合物の使用量 (g)	1080	453	604	504
	N/B モル比	3.0	1.8	2.4	2.0
	加熱温度 (°C)	900	1000	750	800
	加熱時間 (h)	4	3	5	4
	雰囲気	窒素ガス	窒素ガス	アンモニアガス	窒素ガス
	硝酸の種類	硝 酸	硫 酸	硫 酸	塩 酸
	硝酸の濃度 (%)	4	5	5	3
窒化ホウ素の加熱	窒化ホウ素の生成量 (g)	252	255	251	256
	窒化ホウ素の比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	310	290	350	370
	窒化ホウ素中の金属含有量 (ppm)	1080	1110	1250	1300
	加熱温度 (°C)	800	1000	750	800
	加熱時間 (h)	2	1	2	2
	雰囲気	窒素ガス	窒素ガス	アンモニアガス	窒素ガス
	硝酸の種類	硝 酸	硫 酸	硫 酸	塩 酸
	硝酸の濃度 (%)	4	5	5	3
	窒化ホウ素の取得量 (g)	239	242	238	243
	窒化ホウ素の比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	295	270	340	348
	窒化ホウ素中の金属含有量 (ppm)	95	55	110	115

(註) 窒化ホウ素中の金属含有量は、実施例1及び2においてはナトリウム、実施例3はカリウム、実施例4はマグネシウムの含有量を表わす。

## 実施例2~4

第2表に示す無水のアルカリ金属またはアルカリ土類金属のホウ酸塩粉末と含窒素化合物粉末を混合し、これを第1図に示す形状で内容積が3ℓのコーディエライト質の蓋付きルツボに入れ、この蓋付きルツボをトンネルキルン内で加熱した。加熱はブタンガスを燃焼して得た熱風を用い、第2表に示す条件で行なった。

加熱終了後は該蓋付きルツボをトンネルキルンより取り出し、自然放冷にて常温まで冷却して窒化ホウ素を得た。

この窒化ホウ素を蓋付きルツボから取り出した後、これを実施例1~4と同様に、第2表に示す種類、濃度の硫酸水溶液1ℓ中で攪拌し濾過した後、再び該硫酸で洗浄液のpHが2以下になるまで洗浄し、次に、この窒化ホウ素を洗浄水のpHが5以上になるまで水洗した後、乾燥して第2表に示す物性及び量の窒化ホウ素を得た。乾燥して得られた窒化ホウ素の比表面積は第2表に示す通りで粉末であった。

この窒化ホウ素粉末を内容積1ℓの第1図に示す形状のコーディエライト質の蓋付きルツボに入れ、この蓋付きルツボを上記で使用したトンネルキルン内で熱風を熱源として、第2表に示す条件で再び加熱した。加熱終了後は該ルツボをトンネルキルンより取り出し自然放冷にて常温まで冷却し、該ルツボより窒化ホウ素粉末を取り出した。

この窒化ホウ素粉末を実施例1~4と同様に、第2表に示す種類、濃度の硫酸水溶液1ℓ中で攪拌し濾過した後、再び該硫酸で洗浄液のpHが2以下になるまで洗浄し、次に洗浄水のpHが5以上になるまで水洗した後、乾燥して第2表に示す量の窒化ホウ素粉末を得た。得られた窒化ホウ素粉末中のアルカリ金属またはアルカリ土類金属の含有量は、第2表に示す通り何れも150ppm以下であった。

第2表

		実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
窒化ホウ素の製造	ホウ酸塩の種類	無水ホウ砂	無水ホウ砂	四ホウ酸カリウム	メタホウ酸カルシウム
	ホウ酸塩の使用量 (g)	603	603	700	754
	含窒素化合物の種類	尿素	メラミン	メラミン	メラミン
	含窒素化合物の使用量 (g)	1007	453	629	529
	N/B モル比	2.8	1.8	2.5	2.1
	熱風温度 (°C)	920	1050	750	850
	加熱時間 (h)	5	4	6	5
	雰囲気	窒素ガス	窒素ガス	アンモニアガス	窒素ガス
	硫酸の種類	硝酸	硫酸	硫酸	塩酸
	硫酸の濃度 (%)	4	5	5	3
窒化ホウ素の加熱	窒化ホウ素の生成量 (g)	250	253	249	248
	窒化ホウ素の比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	305	280	340	360
	窒化ホウ素中の金属含有量 (ppm)	1100	1150	1310	1180
	熱風温度 (°C)	800	950	750	800
	加熱時間 (h)	2	1.5	2.5	2
	雰囲気	窒素ガス	窒素ガス	アンモニアガス	窒素ガス
	硫酸の種類	硝酸	硫酸	硫酸	塩酸
	硫酸の濃度 (%)	4	5	5	3
	窒化ホウ素の取得量 (g)	235	238	234	233
	窒化ホウ素の比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	290	266	350	335
	窒化ホウ素中の金属含有量 (ppm)	98	60	105	120

(注) 窒化ホウ素中の金属含有量は、実施例5及び6においてはナトリウム、実施例7はカリウム、実施例8はカルシウムの含有量を表わす。

(発明の効果)

本発明は以上詳細に説明したように、アルカリ金属またはアルカリ土類金属のホウ酸塩と含窒素化合物から窒化ホウ素粉末を製造する方法であって、該ホウ酸塩と含窒素化合物を特定の温度に加熱し洗浄して得られた窒化ホウ素粉末を、不活性ガスまたは還元性ガス雰囲気下で、あるいは蓋付き容器中で、再び特定の温度に加熱したのち洗浄するという方法である。

本発明の方法はこのように、一旦得られた窒化ホウ素粉末を再度加熱し洗浄するという方法であるので、得られる窒化ホウ素粉末は低結晶性で、かつアルカリ金属またはアルカリ土類金属の含有量が少量であって、窒化ホウ素焼結体の原料として極めて好適である。

4. 図面の簡単な説明

第1図～第4図は、本発明の実施に使用する蓋付き容器の形状を示す各縦断面図である。

図において、

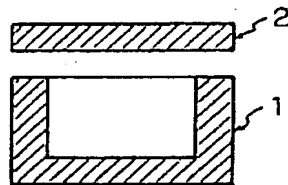
1-----容器、

2-----蓋、

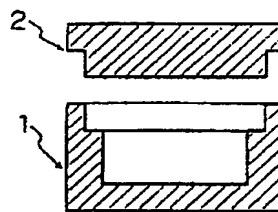
を示す。

特許出願人 三井東圧化学株式会社

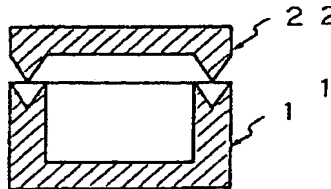
第 1 図



第 2 図



第 3 図



第 4 図

